

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/67179 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G03F 7/033

50, 65929 Frankfurt am Main (DE). KODAK POLY-  
CHROME GRAPHICS GMBH [DE/DE]: An der Bahn  
80, 37520 Osterode am Harz (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02543

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. März 2001 (07.03.2001)

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUSS, Robert  
[DE/DE]; Platanenweg 32, 65835 Liederbach (DE).  
BAUMANN, Harald [DE/DE]; Obere Herrentalstrasse.  
37520 Osterode (DE). DWARS, Udo [DE/DE]; Knollen-  
strasse 33, 37412 Herzberg (DE). TIMPE, Hans-Joachim  
[DE/DE]; Baumhoffstrasse 165, 37520 Osterode (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 11 096.7 9. März 2000 (09.03.2000) DE

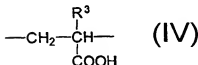
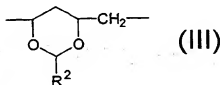
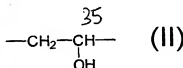
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,  
NO, US.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: USE OF CARBOXYL GROUP-CONTAINING ACETAL POLYMERS IN LIGHT-SENSITIVE COMPOSITIONS  
AND LITHOGRAPHIC PRINTING PLATES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON CARBOXYLGRUPPENHALTIGEN ACETALPOLYMEREN IN LICHTEMPFIND-  
LICHEN ZUSAMMENSETZUNGEN UND LITHOGRAPHISCHEN DRUCKPLATTEN



(57) Abstract: The present invention relates to a light-sensitive composition containing: (i) at least one diazonium polycondensation product or at least one system that can be radically polymerised and consists of photo initiators and unsaturated compounds which can be radically polymerised or at least one hybrid system consisting of a diazonium polycondensation product and a system that can be radically polymerised and consists of photo initiators and unsaturated compounds which can be radically polymerised, (ii) at least one binding agent and optionally one or more exposure indicators, one or more dyes for increasing the image contrast and one or more acids for stabilising the light-sensitive composition which is characterised in that the binding agent essentially consists of units (A, B, C, D), whereby A corresponds to formula (I), B corresponds to formula (II), C corresponds to formula (III) and D corresponds to formula (IV). The invention also relates to the use thereof for coating printing plates. The invention further relates to printing plates which are coated with said light-sensitive composition.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammensetzung enthaltend: (i) mindestens ein Diazoniumpolykondensationsprodukt oder mindestens ein radikalisch polymerisierbares System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind oder mindestens ein Hybridsystem bestehend aus einem Diazoniumpolykondensationsprodukt und einem radikalisch polymerisierbaren System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind, (ii) mindestens ein Bindemittel sowie gegebenenfalls

einen oder mehrere Belichtungsindikatoren, einen oder mehrere Farbstoffe zur Erhöhung des Bildkontrastes sowie eine oder mehrere Säuren zur Stabilisierung der lichtempfindlichen Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Bindemittel im wesentlichen aus Einheiten A, B, C, D besteht, wobei A der Formel (I) entspricht, B der Formel (II) entspricht, C der Formel (III) entspricht, und D der Formel (IV) entspricht, deren Verwendung zur Beschichtung von Druckplatten sowie Druckplatten, die mit dieser lichtempfindlichen Zusammensetzung beschichtet sind.



(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Veröffentlicht:**

- ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

## Beschreibung

- Verwendung von carboxylgruppenhaltigen Acetalpolymeren in lichtempfindlichen  
5 Zusammensetzungen und lithographischen Druckplatten

Die vorliegende Erfindung betrifft Bindemittel und lichtempfindliche Zusammensetzungen, die zur Herstellung von Druckplatten geeignet sind.

- 10 An lichtempfindliche Zusammensetzungen, die insbesondere für hochleistungs-  
fähige Druckplatten verwendbar sind, werden heutzutage hohe Anforderungen  
gestellt.

- Zur Verbesserung der Eigenschaften lichtempfindlicher Zusammensetzungen und  
15 somit auch der entsprechenden Druckplatten werden im wesentlichen zwei Wege  
beschritten. Der eine befaßt sich mit der Verbesserung der Eigenschaften der  
lichtempfindlichen Komponenten in den Gemischen (Negativdiazoharze,  
Photoinitiatoren, Photopolymere etc.), der andere mit der Auffindung neuer  
polymerer Verbindungen ("Bindemittel"), die die physikalischen und  
20 mechanischen Eigenschaften der lichtempfindlichen Schichten steuern sollen.  
Insbesondere der letztere Weg ist für Druckplatten von wesentlicher Bedeutung,  
da das Verhalten im Entwicklungs- und Druckprozeß, wie z.B. Entwickelbarkeit,  
Farbannahmevermögen, Kratzfestigkeit und Auflagenbeständigkeit, entscheidend  
durch die polymeren Bindemittel beeinflusst wird. Auch die Lagerfähigkeit und die  
25 Lichtempfindlichkeit der Materialien wird durch solche polymeren Verbindungen  
beeinflusst.

- Die polymeren Bindemittel weisen zur Erfüllung der umfangreichen Anforderungen  
verschiedene Strukturelemente auf, die sich auf einzelne Eigenschaften  
30 unterschiedlich auswirken können. So fördern hydrophile Strukturelemente wie  
z.B. Carboxylgruppen und Hydroxylgruppen im allgemeinen eine gute  
Entwickelbarkeit der lichtempfindlichen Zusammensetzungen in wäßrig-  
alkalischen Entwicklern und sorgen zum Teil für ausreichende Haftung auf polaren

Substraten. Hydrophobe Strukturelemente erschweren dagegen die Entwickelbarkeit in den genannten Entwicklern, gewährleisten aber die für Druckplatten unbedingt nötige gute Annahme der Farben im Druckprozeß.

- 5 Auf Grund des breiten Anforderungsspektrums an die polymeren Bindemittel gibt es seit vielen Jahren umfangreiche Arbeiten zur Synthese und Einsatzoptimierung dieser Stoffe für lichtempfindliche Zusammensetzungen (vgl. z.B. H. Baumann und H.-J. Timpe: "Chemical Aspects of Offset Printing" in J. prakt. Chem. Chemiker-Zeitung 336 (1994) Seiten 377 bis 389). Es zeigte sich, daß Polymere, 10 die Vinylalkoholgruppen und Acetalgruppen enthalten, besonders geeignet sind.

Zunächst wurden Acetalpolymere von aliphatischen Aldehyden mit unsubstituierter niederer Alkylgruppe und Vinylalkohol/Vinylacetatcopolymeren beschrieben

- 15 (US-A-2 179 051, EP-A-0 216 083 sowie DE-A-14 47 957). Derartige Bindemittel bereiten aber beim Entwickeln von Druckplatten infolge des zu geringen Anteils von hydrophilen Gruppen im Polymeren Probleme. Wählt man bei diesen Polymertypen aber den Acetalisierungsgrad niedrig, um eine ausreichende Entwickelbarkeit durch einen hohen Anteil an Vinylalkohol zu realisieren, dann ist 20 die Druckauflagenbeständigkeit zu gering.

Zur Verbesserung wurden teilacetalisierte Vinylalkohol/Vinylacetatcopolymere durch spezielle Reaktionen mit hydrophilen oder alkalilöslichen Gruppierungen versehen. In der DE-A-36 44 162 und EP-A-0 274 075 werden zur Acetalisierung 25 neben Aldehyden mit hydrophoben Gruppen (z.B. Alkyl- oder Arylgruppen) hydroxylgruppenhaltige Aldehyde verwendet. Diese strukturelle Änderung führt aber nicht zu einer deutlichen Verbesserung der Entwickelbarkeit bzw. der Druckauflagenbeständigkeit.

- 30 Zur Verbesserung der Entwickelbarkeit wurden in der DE-A-20 53 363, der DE-A-20 53 364 und der EP-A-0 048 876 Sulfonylethangruppen in Polyvinylacetale eingeführt. Die geringe Acidität dieser Gruppen erfordert allerdings Entwickler mit einem hohen Lösungsanteil. Außerdem weis n

Mikroelemente so hergestellter Druckplatten eine sehr geringe Haftung auf, so daß sie im Druckprozeß zu schnell abgerieben werden.

- 5 In der DE-A-22 45 433 werden Bindemittel beschrieben, die sich durch Acetalisierung von verseiften Copolymeren aus Vinylacetat und einem carboxylgruppen-tragenden Monomeren wie Crotonsäure oder Acrylsäure herstellen lassen. Zur Acetalisierung werden aromatische Aldehyde offenbart. Diese Art von Bindemittel führt jedoch zu Systemen mit geringer Lichtempfindlichkeit, schwerer Entwickelbarkeit und niedriger
- 10 Auflagenbeständigkeit bei der Verwendung für Druckformen.

- In der EP-A-0 211 391 und der EP-A-0 152 819 werden die Carboxylgruppen durch Reaktion separat hergestellter Acetale aliphatischer Aldehyde mit Polyvinylalkohol mit intramolekularen, cyclischen Säureanhydriden von
- 15 Dicarbonsäuren eingeführt. Der notwendige Syntheseaufwand ist jedoch groß, da zusätzlich zur Acetalisierung die nur in aprotischen Lösungsmitteln mögliche Reaktion mit den Säureanhydriden kommt. Weiterhin ist die Lichtempfindlichkeit der aus diesen Bindemitteln hergestellten Gemische noch zu gering.
- 20 In der EP-A-0 208 145 werden Bindemittel beschrieben, die in einer dreistufigen Synthese ausgehend von Polyvinylalkohol hergestellt werden: Acetalisierung mit aliphatischen Aldehyden, Umsetzung mit intramolekularen, cyclischen Säureanhydriden von Dicarbonsäuren und teilweise Veresterung der Carboxylgruppen substituierten Alkylhalogeniden. Trotz des hohen Aufwandes für
- 25 die Bindemittelsynthese ist eine Verbesserung der Lichtempfindlichkeit der daraus hergestellten Schichten wünschenswert.

- Der Aufwand der mehrstufigen Synthesen kann vermieden werden, wenn, wie in der WO 93/03068 und der US-A-5 169 897 beschrieben, Polyvinylalkohol mit
- 30 aliphatischen Aldehyden und carboxylgruppenhaltigen aliphatischen oder carboxylgruppenhaltigen aromatischen Aldehyden umgesetzt wird. Die daraus hergestellten lichtempfindlichen Gemische weisen aber ein bezüglich

Entwickelbarkeit und Empfindlichkeit ungünstiges Verhältnis auf. Außerdem verursachen die carboxylgruppenhaltigen Aldehyde hohe Kosten.

- 5 In der EP-A-0 752 430 werden Acetalpolymere beschrieben, die sich durch Reaktion von Polyvinylalkohol mit aliphatischen Aldehyden und Aldehyden mit einer  $-X-N(R_1)CO-Y-COOH$  – Seitengruppe herstellen lassen. Der Aufwand für die Herstellung derartiger Polymerer ist allerdings hoch, da die speziellen Aldehyde sehr teuer sind, bei der Synthese auf die Verwendung organischer Lösungsmittel nicht verzichtet werden kann und zur Isolation der Bindemittel ein
- 10 Ausfallschritt mit einem Nichtlöser notwendig ist.

- Trotz dieser intensiven Forschungen auf dem Gebiet lichtempfindlicher Zusammensetzungen für Druckplatten lassen alle bestehenden Zusammensetzungen noch Verbesserungen, insbesondere bezüglich ihrer
- 15 Entwickelbarkeit und der Empfindlichkeit gegenüber Druckraumchemikalien, wünschenswert erscheinen. Auch weisen viele der Zusammensetzungen entweder eine hohe Anzahl von zum Teil teuren Bestandteilen auf, oder die Herstellung ihrer Hauptbestandteile ist mit einem hohen synthetischen Aufwand verbunden, was beides einem wirtschaftlichen Einsatz entgegensteht.

20

- Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, lichtempfindliche Zusammensetzungen, die bei der Herstellung von Druckplatten Verwendung finden, bereitzustellen, enthaltend ein Bindemittel, dessen Herstellung gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Bindemitteln mit einer möglichst
- 25 geringen Zahl von Syntheseschritten auskommt, und das in lichtempfindlichen Zusammensetzungen dennoch die gleichen bzw. in einzelnen Bereichen verbesserte physikalischen Eigenschaften aufweist. Insbesondere sollte gegenüber den im Stand der Technik beschriebenen Zusammensetzungen eine verbesserte Annahme der Druckfarbe und/oder eine höhere Druckauflage der
- 30 entsprechenden Druckplatten erreicht werden, bei Beibehaltung der guten Entwickelbarkeit in Entwicklern, die nur geringe Mengen an organischen Lösungsmitteln, Salzen und Netzmitteln enthalten, der hohen

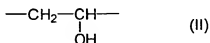
Lichtempfindlichkeiten und der guten Bildauflösungen, und die außerdem mit den übrigen Produkten verträglich sind, die bei der Verarbeitung von Druckplatten verwendet werden.

- 5 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine lichtempfindliche Zusammensetzung, enthaltend:
- (i) mindestens ein, vorzugsweise ein, Diazoniumpolykondensationsprodukt oder
  - 10 mindestens ein, vorzugsweise ein, radikalisch polymerisierbares System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind oder
  - mindestens ein, vorzugsweise ein, Hybridsystem bestehend aus einem Diazoniumpolykondensationsprodukt und einem radikalisch
  - 15 polymerisierbaren System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind,
  - (ii) mindestens ein, vorzugsweise ein, Bindemittel sowie
  - 20 gegebenenfalls einen oder mehrere Belichtungsindikatoren, einen oder mehrere Farbstoffe zur Erhöhung des Bildkontrastes sowie eine oder mehrere Säuren zur Stabilisierung der lichtempfindlichen Zusammensetzung,
  - dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel im wesentlichen, vorzugsweise ausschließlich, aus Einheiten A, B, C, D besteht, wobei A in einem Mengenanteil
  - 25 von 0,1 bis 25 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 18 Mol-%, vorliegt und der Formel

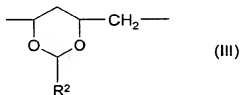


- entspricht, in der  $R^1$  ein Wasserstoffatom, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen der unsubstituiert oder mit mindestens einer
- 30 Carboxylgruppe, einer Sulfonsäuregruppe, einer Hydroxylgruppe bzw. mindestens einem Halogenatom substituiert sein kann, oder ein aromatischer Rest, der

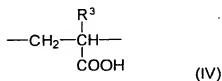
unsubstituiert oder mit mindestens einer Alkylgruppe, einer Carboxylgruppe, einer Sulfonsäuregruppe, einer Hydroxylgruppe bzw. mindestens einem Halogenatom substituiert sein kann, ist, vorzugsweise eine Methylgruppe ist, B in einem Mengenanteil von 0,1 bis 60 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 55 Mol-%, vorliegt und der Formel



entspricht, C in einem Mengenanteil von 10 bis 80 Mol-%, vorzugsweise 25 bis 65 Mol-%, vorliegt und der Formel



entspricht, in der  $\text{R}^2$  ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der unsubstituiert oder mit mindestens einer Carboxylgruppe, einer Sulfonsäuregruppe, einer Hydroxylgruppe bzw. mindestens einem Halogenatom substituiert sein kann, vorzugsweise eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe ist, oder ein Arylrest, der unsubstituiert oder mit mindestens einer Alkylgruppe, einer Carboxylgruppe, einer Sulfonsäuregruppe, einer Hydroxylgruppe bzw. mindestens einem Halogenatom substituiert sein kann, ist, wobei diese Einheit mit verschiedenen Resten  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander mehrmals enthalten sein kann, und D in einem Mengenanteil von 1 bis 20 Mol-%, vorzugsweise 2 bis 8 Mol-%, vorliegt und der Formel





entspricht, wobei  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, der unsubstituiert oder mit einer Carboxylgruppe substituiert sein kann, vorzugsweise ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine  $CH_2COOH$ -Gruppe ist.

5

Die Vorteile der Erfindung sind darin zu sehen, daß es durch sehr einfache Synthesen gelingt, ausgehend von kostengünstigen, großtechnisch verfügbaren Copolymeren, Bindemittel für lichtempfindliche Zusammensetzungen herzustellen. Die Eigenschaften der so erhältlichen Bindemittel können durch Variation der

- 10 Molmasse und des Verseifungsgrades der Ausgangscopolymeren, sowie der Art der Substituenten  $R^1$  bis  $R^3$  sehr genau eingestellt werden. Dadurch lassen sich maßgeschneiderte Polymere erhalten, die für die Anwendung in lichtempfindlichen Zusammensetzungen basierend auf unterschiedlichen Photovernetzungsmechanismen geeignet sind. Die Entwickelbarkeit solcher
- 15 Gemische mit konventionellen Entwicklern, insbesondere solchen, die bei der Verarbeitung von Offsetdruckplatten Verwendung finden, kann deutlich verbessert werden, ohne daß irgendwelche Farbannahmeprobleme auftreten. Außerdem sind solche Zusammensetzungen nach den normalen Verarbeitungsschritten für eine Offsetdruckplattenherstellung sehr abriebbeständig, so dass die Druckplatten
- 20 für Auflagen von mehr als 300.000 Überrollungen verwendet werden können.

Der erste wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung ist ein Polyvinylalkohol, der eine direkt an die Hauptkette gebundene Carbonsäuregruppe enthält und dessen OH-Gruppen teilweise

25 acetalisiert werden.

Die Herstellung derartiger Bindemittel ist einfach. Als Ausgangsmaterial dienen Copolymere von Vinylalkohol, einem Vinylester und einer olefinisch ungesättigten Carbonsäure.

30

Als Vinylesterkomponente eignen sich solche, die sich von  $C_1$ - $C_4$ -Carbonsäuren ableiten. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Die ungesättigte Carbonsäure kann am  $\alpha$ -ständigen olefinischen C-Atom unsubstituiert sein oder einen Alkylrest  $R^3$  mit bis zu 10 C-Atomen tragen, der gegebenenfalls mit einer weiteren Carboxylgruppe substituiert ist. Geeignet sind unverzweigte oder verzweigte Alkylreste, wobei Methylgruppen besonders  
5 bevorzugt sind. Bevorzugte Carbonsäuren sind Acrylsäure und Methacrylsäure.

Die Acetalreste  $R^2$  lassen sich ausgehend von Aldehyden  $R^2\text{CHO}$ , cyclischen Trimeren von Aldehyden (z.B. Paraldehyd), oligomeren Aldehyden (z.B. Paraformaldehyd), oder Acetalen von Aldehyden  $R^2\text{CH}(\text{OR}^4)_2$  in das  
10 Polymermolekül einführen, wobei  $R^4$  einen Alkylrest darstellt. Der Rest  $R^2$  ist vorzugsweise ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugt ist die Synthese ausgehend von Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd bzw. deren Acetalen aus niederen Alkoholen  $R^4\text{OH}$ . Die Acetalreste  $R^2$  können innerhalb eines Bindemittels  
15 verschieden sein. Dadurch kann die Entwickelbarkeit genau auf das entsprechende System abgestimmt werden. Im allgemeinen wird die Entwickelbarkeit besser, wenn die Kohlenstoffzahl von  $R^2$  kleiner wird. Dagegen ist das Farbannahmevermögen bei länger-kettigen Resten besser. Ein bevorzugte Kombination ist Acetaldehyd und Butyraldehyd.

20 Die Herstellung der Acetalpolymeren kann nach bekannten Verfahren in Gegenwart katalytischer Mengen Säuren durchgeführt werden, wie beispielsweise in der EP-A-0 216 083 und DE-C-28 38 025 offenbart. Bevorzugt sind Salzsäure, Phosphorsäure oder organische Sulfonsäuren.

25 Die Umsetzung erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0 und 90°C in einem Lösungsmittel für das Ausgangspolymer. Bevorzugte Lösungsmittel sind Wasser, Tetrahydrofuran, 1,4-Dioxan, 1,3-Dioxolan, Hexamethylphosphorsäuretriamid, N-Methylpyrrolidon, Formamid,  
30 N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Mischungen aus Wasser und Isopropanol. Besonders bevorzugt ist Wasser, da in diesem Fall das Reaktionsprodukt bei der Reaktion ausfällt. In vielen organischen Lösungsmitteln ist das Endprodukt löslich. In diesem Fall wird die Polymerlösung zur Isolation des

Produktes in fester Form in einen Nichtlöser für das Polymere unter Rühren eingeleitet und abfiltriert. Als Nichtlöser für das Polymer sind unpolare Lösungsmittel oder Wasser geeignet. Eine andere ebenfalls praktikable Verfahrensweise ist es, den Nichtlöser für das Polymere unter Rühren in die  
5 Syntheselösung zu geben. In beiden Fällen muß intensiv durchmischt werden, um ein gut handhabbares Umsetzungsprodukt zu erhalten und die mitentstehenden Nebenprodukte möglichst quantitativ abzutrennen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und anschließend getrocknet.

10

Die Konzentration der Reaktionspartner bezogen auf die Lösungsmittelmenge beträgt vorzugsweise 3 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt sind 7 bis 16 Gew.-%. Die katalytische Menge an zugegebener Säure liegt vorzugsweise zwischen 1 bis 15 Gew.-% bezogen auf das eingesetzte Produkt. Diese Menge an Säure  
15 kann, muß aber nicht zwingend, nach Beendigung der Reaktion durch Zugabe molarer Mengen einer alkalischen Verbindung neutralisiert werden, um eine sauer katalysierte Deacetalisierung der polymeren Bindemittel bei der Lagerung oder späteren Anwendung zu verhindern. Als alkalische Verbindungen geeignet sind Erdalkali- sowie Alkalicarbonat- und -hydroxide sowie Ammoniak. Bevorzugt sind  
20 Natrium- und Kaliumhydroxid.

Der zweite wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzung ist ein Diazoniumpolykondensationsprodukt oder ein radikalisch polymerisierbares System, bestehend aus Photoinitiatoren und  
25 ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind oder ein Hybridsystem bestehend aus einem Diazoniumpolykondensationsprodukt und einem radikalisch polymerisierbaren System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind.

30 Als Diazoniumpolykondensationsprodukt können in den erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Gemischen alle dem Fachmann bekannten Diazoniumpolykondensationsprodukte verwendet werden. Solche Kondensationsprodukte können beispielsweise auf übliche Weise durch

- Kondensation eines in der EP-A-0 104 863 beschriebenen Diazomonomers mit einem Kondensationsmittel, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Isobutyraldehyd oder Benzaldehyd hergestellt werden. Weiterhin werden Mischkondensationsprodukte verwendet, die außer den
- 5 Diazoniumsalzeinheiten noch andere, nicht lichtempfindliche Einheiten enthalten, die von kondensationsfähigen Verbindungen, insbesondere aromatischen Aminen, Phenolen, Phenoletthern, aromatischen Thioethern, aromatischen Kohlenwasserstoffen, aromatischen Heterocyclen und organischen Säureamiden, abgeleitet sind. Besonders vorteilhafte Beispiele der
- 10 Diazoniumpolykondensationsprodukte sind Umsetzungsprodukte von Diphenylamin-4-diazoniumsalzen, die gegebenenfalls eine Methoxygruppe in dem die Diazogruppe tragenden Phenylrest enthalten, mit Formaldehyd oder 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether. Als Anion dieser Diazoharze eignen sich im besonderem Maße aromatische Sulfonate, wie 4-Tolylsulfonat oder
- 15 Mesitylensulfonat, Tetrafluoroborat, Hexafluoroantimonat, Hexafluoroarsenat oder Hexafluorophosphat. Das Diazoniumpolykondensationsprodukt ist vorzugsweise in einem Anteil von 3 bis 60 Gew.-% in den lichtempfindlichen Gemischen vorhanden.
- 20 Die richtige Zusammensetzung des erfindungsgemäßen Polymeren erfordert Optimierungsversuche für den jeweiligen Anwendungszweck. In der dem Fachmann bekannten Weise wird beispielsweise die Entwickelbarkeit, die Photoempfindlichkeit, das Annahmevermögen für Farben und die Stabilität bei der Lagerung unter erhöhter Luftfeuchtigkeit und Temperatur in Abhängigkeit von der
- 25 Zusammensetzung des Polymeren ermittelt.

- Der zweite wesentliche Bestandteil kann auch ein radikalisch polymerisierbares System sein. Dieses setzt sich zusammen aus Photoinitiatoren, die im Bereich von 300 bis 800 nm, vorzugsweise 300 bis 450 nm absorbieren, und radikalisch
- 30 polymerisierbaren Bestandteilen. Als Photoinitiatoren für die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen eignen sich bevorzugt die Grundkörper bzw. Derivate von Acetophenon, Benzophenon, 2,4-(Trichlormethyl)-1,3,5-triazin, Benzoin, Benzoinethern, Benzoinketalen, Xanthon, Thioxanthon, Acridin oder

Hexarylbisimidazol. Der radikalisch polymerisierbare Bestandteil des erfindungsgemäßen Gemisches ist ein Acryl- oder Methacrylsäurederivat mit einer oder mehreren ungesättigten Gruppen, vorzugsweise Ester der Acryl- oder Methacrylsäure in Form von Monomeren, Oligomeren oder Prepolymeren. Es

5 kann in fester oder flüssiger Form vorliegen, wobei feste und zähflüssige Formen bevorzugt sind. Zu den Verbindungen, die als Monomeres geeignet sind, zählen beispielsweise Trimethylolpropantriacyrat und -methacrylat, Pentaerythrittriacyrat und -methacrylat, Dipentaerythritmonohydroxypentaacyrat und -methacrylat, Dipentaerythrithexaacyrat und -methacrylat, Pentaerythrittetraacyrat und -

10 methacrylat, Ditrithylolpropanetetraacyrat und -methacrylat, Diethylenglykoldiacyrat und -methacrylat, Triethylenglykoldiacyrat und -methacrylat oder Tetraethylenglykoldiacyrat und -methacrylat. Geeignete Oligomere bzw. Prepolymere sind Urethanacrylate und -methacrylate, Epoxidacrylate und -methacrylate, Polyesteracrylate und -methacrylate, Polyetheracrylate und

15 -methacrylate oder ungesättigte Polyesterharze. Die Photoinitiatoren und radikalisch polymerisierbaren Bestandteile sind in der dem Fachmann bekannten Weise zusammenzusetzen, wobei auch Kombinationen verschiedener Photoinitiatoren und unterschiedlicher radikalisch polymerisierbarer Komponenten von Vorteil sind. Der Gewichtsanteil der Photoinitiatoren beträgt vorzugsweise 0,5

20 bis 20 Gew.-% und der der radikalisch polymerisierbaren Bestandteile 5 bis 80 Gew.-% bezogen auf den Gesamtfeststoffgehalt der lichtempfindlichen Zusammensetzungen.

Eine Kombination der Diazoniumpolykondensationsprodukte mit einem radikalisch

25 polymerisierbaren System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind, kann für bestimmte Anwendungen Vorteile bringen. Solche Hybridsysteme bestehen vorzugsweise aus 1 bis 50 Gew.-% Diazoniumpolykondensationsprodukt, 0,5 bis 20 Gew.-% der Photoinitiatoren sowie 5 bis 80 Gew.-% der radikalisch polymerisierbaren

30 Bestandteile.

Die in den erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen verwendbaren Belichtungsindikatoren sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt

- sind Belichtungsindikatoren aus der Reihe der Triarylmethanfarbstoffe (wie Viktoriareinblau BO, Viktoriablaue R, Kristallviolett) oder Azofarbstoffe (wie 4-Phenylazodiphenylamin, Azobenzol oder 4-N,N-Dimethylaminoazobenzol). Die Belichtungsindikatoren sind in der lichtempfindlichen Zusammensetzung in einem
- 5 Anteil von 0,02 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6 Gew.-% vorhanden.

- Als Farbstoffe zur Erhöhung des Bildkontrastes eignen sich solche, die sich gut in dem zur Beschichtung verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch lösen oder als Pigment in disperser Form eingebracht werden können. Zu den
- 10 geeigneten Kontrastfarbstoffen gehören u.a. Rhodaminfarbstoffe, Methylviolett, Anthrachinonpigmente und Phthalocyaninfarbstoffe bzw. -pigmente. Die Farbstoffe sind in der lichtempfindlichen Zusammensetzung in einem Anteil von 1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 7 Gew.-% enthalten.

- 15 Weiterhin kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung Stabilisatorsäuren enthalten. Solche stabilisierenden Säuren sind u.a. Phosphor-, Zitronen-, Benzoe-, m-Nitrobenzoe-, p-Anilinoazobenzolsulfon-, p-Toluolsulfon- und/oder Weinsäure. Vorteilhaft ist bei manchen Formulierungen ein Gemisch aus mehreren verschiedenen Säuren. Phosphorsäure wird bevorzugt als
- 20 stabilisierende Säure verwendet. Der Anteil der zugegebenen Säure beträgt vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-% in der lichtempfindlichen Zusammensetzung.

- Die erfindungsgemäße lichtempfindliche Zusammensetzung kann ferner einen Weichmacher enthalten. Bevorzugte Weichmacher sind Dibutylphthalat,
- 25 Triarylphosphat und Dioctylphthalat. Die Einsatzmengen an Weichmacher betragen vorzugsweise 0,25 bis 2 Gew.-% in der lichtempfindlichen Zusammensetzung.

- Die erfindungsgemäßen lichtempfindlichen Zusammensetzungen sind
- 30 vorzugsweise zur Herstellung von Druckplatten verwendbar. Weiterhin können sie jedoch auch bei Aufzeichnungsmaterialien zur Herstellung von Bildern auf geeigneten Trägern und Empfangsblättern, zur Herstellung von Reliefs, die als

Druckform, Siebe und dgl. verwendbar sind, als lichthärtbare Lacke zum Oberflächenschutz und zur Formulierung von UV-härtbaren Druckfarben eingesetzt werden.

- 5 Zur Herstellung von Flachdruckplatten wird Aluminium als Schichtträger zunächst durch Bürsten im trockenen Zustand, Bürsten mit Schleifmittel-Suspensionen oder auf elektrochemischem Wege, z.B. in einem Salzsäureelektrolyten, aufgeraut. Die aufgerauten und gegebenenfalls anodisch in Schwefel- oder Phosphorsäure oxidierten Platten werden anschließend einer hydrophilisierenden
- 10 Nachbehandlung, vorzugsweise in wäßrigen Lösungen von Polyvinylphosphonsäure, Natriumsilikat oder Phosphorsäure, unterworfen. Die Details der o.g. Substratvorbehandlung sind dem Fachmann hinlänglich bekannt. Die anschließend getrockneten Substrate werden mit den lichtempfindlichen Zusammensetzungen aus organischen Lösemitteln bzw. Lösemittelgemischen so
- 15 beschichtet, daß Trockenschichtgewichte vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 4 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt 0,8 bis 3 g/m<sup>2</sup>, erhalten werden.

- In einigen Fällen kann das zusätzliche Aufbringen einer sauerstoffsperrenden Deckschicht auf die lichtempfindliche Schicht von Vorteil sein. Dies ist besonders
- 20 bei radikalisch polymerisierbaren Systemen und bei den Hybridsystemen aus Diazoniumpolykondensationsprodukt und radikalisch polymerisierbaren Systemen günstig. Zu den für die Deckschicht geeigneten Polymeren gehören u.a. Polyvinylalkohol, Polyvinylalkohol/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon/Polyvinylacetatcopolymere, Polyvinylmethylether,
  - 25 Polyacrylsäure und Gelatine. Die Schichtdicken der sauerstoffsperrenden Deckschicht betragen vorzugsweise 0,1 bis 4 g/m<sup>2</sup> und besonders bevorzugt 0,3 bis 2 g/m<sup>2</sup>.

- Die so hergestellten Druckplatten werden in der dem Fachmann bekannten Weise
- 30 belichtet und entwickelt. Die entwickelten Platten werden üblicherweise mit einem Konservierungsmittel ("Gummierung") behandelt. Die Konservierungsmittel bestehen aus wäßrigen Lösungen von hydrophilen Polymeren, Netzmitteln und weiteren Zusätzen.

Für bestimmte Anwendungen ist es ferner vorteilhaft die mechanische Festigkeit der druckenden Schichten durch eine Wärmebehandlung oder kombinierte Anwendung von Wärme und UV-Licht zu erhöhen. Dazu wird vor dieser Behandlung die entwickelte Platte zunächst mit einer Lösung behandelt, die die Nichtbildstellen so schützt, daß die Wärmebehandlung keine Farbannahme dieser Bereiche hervorruft. Eine hierfür geeignete Lösung wird z.B. in der US-A-4 355 096 beschrieben.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert, ohne dadurch jedoch beschränkt zu werden.

#### Herstellungsbeispiel 1

576 g (12,33 mol) eines Copolymeren aus 93 Mol-% Vinylalkohol, 5 Mol-% Vinylacetat und 2 Mol-% Acrylsäure, das als 4 %ige Lösung bei 20°C eine Viskosität von 11,0 mPas aufweist, wird in 6624 g deionisiertem Wasser bei 95°C für 30 Minuten gelöst und anschließend bei Raumtemperatur mittels eines 5 µ-Filtern filtriert. Die Polyvinylalkohollösung wird mit Butyraldehyd (163,61 g (98,7%); 2,24 mol) und Acetaldehyd (99,14 g (99,5%); 2,24 mol) versetzt. Gegebenenfalls kann ein Oxidationsstabilisator wie beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Ralox® BHT der Firma Raschig) zugesetzt werden. Die Reaktionsmischung wird auf 10°C gekühlt und bei dieser Temperatur wird Salzsäure (1190 ml, 20%ig) über einen Zeitraum von 180 Minuten zudosiert. Innerhalb von 120 Minuten wird auf eine Innentemperatur von 40°C erwärmt und dort für 2 Stunden belassen. Das feste Reaktionsprodukt wird abfiltriert und hinreichend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wird es mit Natronlauge (10%ig) auf pH 12 eingestellt. Dazu werden ca. 200 ml Lauge benötigt. Danach wird auf eine Innentemperatur von 55°C erwärmt und nach 30 Minuten eine Probe gezogen. Wenn das Produkt alkalisch reagiert, wird die Nachbehandlung beendet. Anschließend wird im Ofen oder Wirbelschichttrockner getrocknet. Auswaage: 659 g (Trockengehalt 97,3 %), entspricht >97,5 % der Theorie. Die Viskosität in Ethanol (5%, Höppler DIN 53015) beträgt 27 mPas. Der Glaspunkt nach DSC-Analyse beträgt 98°C (DIN 53765).



## Herstellungsbeispiel 2

- 504 g (10,8 mol) eines Copolymeren aus 93 Mol-% Vinylalkohol, 5 Mol-% Vinylacetat und 2 Mol-% Acrylsäure, das als 4 %ige Lösung bei 20°C eine Viskosität von 11,0 mPas aufweist, wird in 6696 g deionisiertem Wasser bei 95°C
- 5 für 30 Minuten gelöst und anschließend bei Raumtemperatur mittels eines 5 µ-Filters filtriert. Die Polyvinylalkohollösung wird mit Butyraldehyd (286,4 g (98,7%); 3,92 mol) versetzt. Gegebenenfalls kann ein Oxidationsstabilisator wie beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Ralox® BHT der Firma Raschig) zugesetzt werden.
- 10 Die Reaktionsmischung wird auf 10°C gekühlt und bei dieser Temperatur wird Salzsäure (1189 ml, 20%ig) über einen Zeitraum von 180 Minuten zudosiert. Innerhalb von 120 Minuten wird auf eine Innentemperatur von 40°C erwärmt und dort für 2 Stunden belassen. Das feste Reaktionsprodukt wird abfiltriert und hinreichend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wird es mit
- 15 Natronlauge (10%ig) auf pH >12 eingestellt. Dazu werden ca. 200 ml Lauge benötigt. Danach wird auf eine Innentemperatur von 55°C erwärmt und nach 30 Minuten eine Probe gezogen. Wenn das Produkt alkalisch reagiert, wird die Nachbehandlung beendet. Anschließend wird im Ofen oder Wirbelschichttrockner getrocknet. Auswaage: 626 g (Trockengehalt 98,9 %), entspricht 87 % der
- 20 Theorie. Die Viskosität in Ethanol (10 %, Höppler DIN 53015) beträgt 128 mPas. Der Glaspunkt nach DSC-Analyse beträgt 81°C (DIN 53765).

## Herstellungsbeispiel 3

- 576 g (12,33 mol) eines Copolymeren aus 93 Mol-% Vinylalkohol, 5 Mol-%
- 25 Vinylacetat und 2 Mol-% Acrylsäure, das als 4 %ige Lösung bei 20°C eine Viskosität von 11,0 mPas aufweist, wird in 6624 g deionisiertem Wasser bei 95°C für 30 Minuten gelöst und anschließend bei Raumtemperatur mittels eines 5 µ-Filters filtriert. Die Polyvinylalkohollösung wird mit Butyraldehyd (229,04 g (98,7%); 3,14 mol) und Acetaldehyd (59,64 g (99,5%); 1,35 mol) versetzt.
- 30 Gegebenenfalls kann ein Oxidationsstabilisator wie beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Ralox® BHT der Firma Raschig) zugesetzt werden. Die Reaktionsmischung wird auf 10°C gekühlt und bei dieser Temperatur wird Salzsäure (806 ml, 20%ig) über einen Zeitraum von 180 Minuten zudosiert.

- Innerhalb von 120 Minuten wird auf eine Innentemperatur von 40°C erwärmt und dort für 2 Stunden belassen. Das feste Reaktionsprodukt wird abfiltriert und hinreichend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wird es mit Natronlauge (10%ig) auf pH 7 bis 8 eingestellt. Dazu werden ca. 150 ml Lauge benötigt. Danach wird auf eine Innentemperatur von 55°C erwärmt und nach 30 Minuten eine Probe gezogen. Wenn das Produkt alkalisch reagiert, wird die Nachbehandlung beendet. Das feste Produkt wird abgetrennt, gewaschen und anschließend im Ofen oder Wirbelschichttrockner getrocknet. Auswaage: 639 g; entspricht 93 % der Theorie. Die Viskosität in Ethanol (5%, Höppler DIN 53015) beträgt 26,4 mPas. Der Glaspunkt nach DSC-Analyse beträgt 91°C (DIN 53765).

#### Herstellungsbeispiel 4

- 3200 g (68,6 mol) eines Copolymeren aus 93 Mol-% Vinylalkohol, 5 Mol-% Vinylacetat und 2 Mol-% Acrylsäure, das als 4 %ige Lösung bei 20°C eine Viskosität von 11,0 mPas aufweist, wird in 36,8 l deionisiertem Wasser bei 95°C für 30 Minuten gelöst und anschließend bei Raumtemperatur mittels eines 5 µ-Filterns filtriert. Die Polyvinylalkohollösung wird mit Butyraldehyd (1210,9 g (98,6 %); 16,56 mol) und Acetaldehyd (314,7 g (99,5 %); 7,1 mol) versetzt. Gegebenenfalls kann ein Oxidationsstabilisator wie beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (Ralox® BHT der Firma Raschig) zugesetzt werden. Die Reaktionsmischung wird auf 8°C gekühlt und bei dieser Temperatur wird auf 5°C gekühlte Salzsäure (6278 ml, 20 %ig) über einen Zeitraum von 180 Minuten zudosiert. Innerhalb von 120 Minuten wird auf eine Innentemperatur von 40°C erwärmt und dort für 2 Stunden belassen. Das feste Reaktionsprodukt wird abfiltriert und hinreichend mit deionisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wird es mit Natronlauge (10%ig) auf pH 6,5 bis 7 eingestellt. Dazu werden ca. 500 ml Lauge benötigt. Danach wird auf eine Innentemperatur von 30°C erwärmt und 300 Minuten dabei belassen. Das abfiltrierte Produkt wird mit deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend im Ofen oder Wirbelschichttrockner getrocknet. Auswaage: 3995 g (Trockengehalt 97,16 %), entspricht 93 % der Theorie. Die Viskosität in Ethanol (5%, Höppler DIN 53015) beträgt 21,3 mPas. Der Glaspunkt nach DSC-Analyse beträgt 89°C (DIN 53765).

## Herstellungsbeispiele 5 und 6

29 g eines Copolymeren aus 93 Mol-% Vinylalkohol, 5 Mol-% Vinylacetat und 2 Mol-% Acrylsäure, das als 4 %ige wäßrige Lösung bei 20°C eine Viskosität von 11,0 mPas aufweist, wird in 260 ml DMSO gelöst. Zu dieser Mischung werden

- 5 3 ml 37 %ige Salzsäure sowie die den Zusammensetzungen in Tabelle 1 entsprechenden Mengen an Acetaldehyd und Butyraldehyd gegeben. Man läßt die Mischung 8 Stunden bei 30°C rühren und fällt die Acetalpolymere durch langsames Eintropfen der DMSO-Lösung in Wasser aus. Das Polymere wird abfiltriert und im Umlufttrockenschrank 24 Stunden bei 40°C getrocknet.

10

Tabelle 1 Zusammensetzung der Acetalbindemittel gemäß den Herstellungsbeispielen 1 bis 6

Herstellungs- beispiel Nr.	Vinylalkohol mol-%	Vinylacetat- acetal mol-%	Vinylbutyral mol-%	Vinylacetat mol-%	Acrylsäure mol-%	Säurezahl [mg KOH/1 g]
1	30,1	29,4	29,4	7,9	3,2	17,2
2	30,1	-	58,8	7,9	3,2	17,7
3	30,1	17,7	41,1	7,9	3,2	16,9
4	35,9	16,0	30,3	7,7	3,1	16,3
5	36,4	15,8	37,0	7,7	3,1	16,3
6	52,1	11,4	26,8	6,9	2,8	18,5

- 15 Herstellungsbeispiel 7

(Vergleichsbeispiel basierend auf der WO 93/03068)

Man rührt eine Mischung aus 25 g Polyvinylalkohol (<sup>®</sup>Mowiol 5/88 der Fa. Clariant GmbH mit einem Restacetylgruppengehalt von ca. 21 Gew.-%), 75 ml Wasser und 150 ml n-Propanol bei 70°C 20 Stunden lang. Die Lösung wird auf 60°C

- 20 abgekühlt. Nach Zugabe von 3,4 g konzentrierter Salzsäure wird im Verlauf von 2 Stunden erst eine Mischung aus 5,4 g Benzaldehyd, 7,4 g Butyraldehyd und dann 9 g Phthalaldehydsäure zugegeben. Man läßt 2 Stunden unter Rühren bei 60°C und gibt soviel Soda dazu, daß ein pH-Wert von 7 erhalten wird. Durch Ausfällen in Wasser, Waschen des Polymeren mit Wasser und 24 Stunden

Trocknen bei 40°C erhält man ein Produkt mit einer Säurezahl von 20 mg KOH pro Gramm Polymeres.

#### Herstellungsbeispiel 8

- 5 (Vergleichsbeispiel basierend auf der DE-A-20 533 63)

50 g Polyvinylbutyral (<sup>®</sup>Mowital B60T der Fa. Clariant GmbH mit einem Acetalgehalt von 70 Gew.-%, einem Vinylalkoholgehalt von 26 Gew.-% und einem Acetatgehalt von 3 Gew.-%) werden in 752 g getrocknetem 1,4-Dioxan bei 40°C gelöst. Anschließend läßt man bei gleicher Temperatur 27,2 g

- 10 p-Toluolsulphonylisocyanat im Verlauf von 20 Minuten zutropfen. Man läßt weitere 4 Stunden bei 40°C rühren und fällt das Polymere in einem Überschuß von Wasser aus. Nach gründlichem Waschen mit Wasser wird das Produkt abgesaugt und im Umlufttrockenschrank bei 40°C 24 Stunden getrocknet.

- 15 Herstellungsbeispiel 9

(Vergleichsbeispiel basierend auf der EP-A-0 152 819)

25 g Polyvinylbutyral (<sup>®</sup>Mowital B60T der Fa. Clariant GmbH mit einem Acetalgehalt von 70 Gew.-%, einem Vinylalkoholgehalt von 26 Gew.-% und einem Acetatgehalt von 3 Gew.-%) wird in 700 ml Methyl ethylketon bei 60°C gelöst und

- 20 anschließend nach Zugabe von 10 g Maleinsäureanhydrid und 0,7 ml Triethylamin 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Durch Ausfällen in Wasser, Waschen des Polymeren mit Wasser und 24 Stunden Trocknen bei 40°C erhält man ein Produkt mit einer Säurezahl von 58 mg KOH pro Gramm Polymeres.

- 25 Herstellungsbeispiel 10

(Vergleichsbeispiel basierend auf der GB-A-1 396 355)

100 g eines Copolymeren bestehend aus 6 Mol-% Crotonsäure und 94 Mol-% Vinylacetat werden in 1000 ml Methanol gelöst. Dazu gibt man eine Lösung von 2 g Natrium aufgelöst in 40 ml Methanol und kocht 30 Minuten unter Rückfluß.

- 30 Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und bei 40°C 24 Stunden im Umlufttrockenschrank getrocknet.

- 25 g des so hergestellten Polymeren werden in 100 ml Wasser gelöst. Dann gibt man 1,7 ml konzentrierte Schwefelsäure, die zuvor mit 7 ml Wasser verdünnt wurde, sowie 10,7 g 4-Chlorbenzaldehyd und 35 ml Ethylenglykolmonomethylether dazu und kocht 90 Minuten unter Rückfluß. Das gebildete Polymere
- 5 wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und 24 Stunden bei 40°C im Umlufttrockenschrank getrocknet. Die Säurezahl Bestimmung ergab einen Wert von 9,8 mg KOH/1 g Polymeres.

#### Beispiele 1 bis 6

- 10 Beschichtungslösungen enthaltend die Bindemittel der Herstellungsbeispiele 1 bis 6 werden aus folgenden Komponenten hergestellt:
- 2,19 g Bindemittel nach Herstellungsbeispiel 1 bis 6
  - 2 g Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether ausgefällt als Mesitylensulfonat
  - 5,55 g einer 13,8 Gew.-%igen Dispersion in Propylenglykolmonomethylether, deren Festkörper aus 1 Teil des Bindemittels nach Herstellungsbeispiel 1 bis 6 und 1 Teil Irgalith Blau GLG (Cu-Phthalocyanin C.I.15:3, der Fa. Ciba) besteht
  - 0,025 g 4-Phenylazodiphenylamin
  - 0,035 g Phosphorsäure

Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in einem Gemisch bestehend aus

- 15 5,5 ml Ethylenglykolmonomethylether,  
45 ml Methanol und  
25 ml Methylethylketon

- gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgerauhte
- 20 und anodisierte Aluminiumfolie, die mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht wird 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der Kopierschicht beträgt etwa 1 g/m<sup>2</sup>.

Die Kopierschicht wird unter einem Silberfilm-Halbtönenkeil mit einem Dichteumfang von 0,15 bis 1,95, wobei die Dichteinkremente 0,15 betragen, als Negativ-Vorlage mit einer Metallhalogenid-Lampe (MH-Brenner, Fa. W. Sack) mit  $300 \text{ mJ/cm}^2$  belichtet.

5

Die belichtete Schicht wird mit einer Entwicklerlösung bestehend aus

	3,4 Gew.-Teilen	Rewopol® NLS 28 (30 %ige Lösung von Natriumlaurylsulfat in Wasser der Fa. Rewo)
10	1,8 Gew.-Teilen	2-Phenoxyethanol
	1,1 Gew.-Teilen	Diethanolamin
	1,0 Gew.-Teilen	Texapon® 842 (42 %ige Lösung von Octylsulfat in Wasser der Fa. Henkel)
	0,6 Gew.-Teilen	Nekal® BX Paste (Natriumsalz einer Alkylinaphthalinsulfonsäure der Fa. BASF)
15	0,2 Gew.-Teilen	4-Toluolsulfonsäure
	91,9 Gew.-Teilen	Wasser

- 30 Sekunden behandelt. Anschließend wird die Entwicklerlösung nochmals
- 20 30 Sekunden mit einem Tampon auf der Oberfläche verrieben und dann die gesamte Platte mit Wasser abgespült. Nach dieser Behandlung verbleiben die belichteten Teile auf der Platte. Zur Bewertung der Lichtempfindlichkeit und der Farbannahme wird die Platte im nassen Zustand mit einer Druckfarbe eingeschwärzt. Verwendet werden die Produkte PC 904® (Fa. Polychrome) und
- 25 RC 43® (Fa. Hoechst).

Die Farbannahme der Platten mit den Bindemitteln der Herstellungsbeispiele 1 bis 6 ist mit beiden Druckfarben gut und aufbelichtete Mikrolinien werden sehr gut reproduziert. Es wurden folgende Graukeil-Werte abgelesen:

30

Herstellungsbeispiel 1:	4 Vollstufen	8 teilweise gedeckte Stufen
Herstellungsbeispiel 2:	4 Vollstufen	6 teilweise gedeckte Stufen
Herstellungsbeispiel 3:	4 Vollstufen	8 teilweise gedeckte Stufen

Herstellungsbeispiel 4:	4 Vollstufen	7 teilweise gedeckte Stufen
Herstellungsbeispiel 5:	4 Vollstufen	7 teilweise gedeckte Stufen
Herstellungsbeispiel 6:	4 Vollstufen	6 teilweise gedeckte Stufen

- 5 Zur Bereitung einer Druckplatte wird, wie oben angegeben, eine Kopierschicht auf die Aluminiumfolie aufgebracht, belichtet, entwickelt und die entwickelte Platte nach dem Spülen mit Wasser abgerakelt und mit einer wäßrigen Lösung von 0,5 %iger Phosphorsäure und 6 %igem Gummi Arabicum abgerieben. Die so hergestellte Platte wird in eine Bogenoffset-Druckmaschine eingespannt und
- 10 liefert unter normalen Druckbedingungen 180.000 Kopien in guter Qualität. Die Platte könnte weiter gedruckt werden.

#### Beispiel 7

Eine Beschichtungslösung wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

5,2 g	Polymer nach Herstellungsbeispiel 1
2,8 g	einer 80%igen Lösung eines Urethanacrylates in Methyläthylketon hergestellt durch Reaktion von 1-Methyl-2,4-bis-isocyanatobenzol (Desmodur® N100 der Fa. Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythritoltriacrylat mit einem Doppelbindungsgehalt von 0,50 Doppelbindungen/100 g bei vollständigem Umsatz der Isocyanatgruppe
1,4 g	Dipentaerythritolpentaacrylat
0,17 g	2-(4-Methoxynaphthyl-1-yl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-s-triazin
0,3 g	Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether ausgefällt als Mesitylensulfonat
0,2 g	Viktoriareinblau BO
0,1 g	Phosphorsäure (85%ig)

15

Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in 100 ml eines Gemisches bestehend aus

30 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether
45 Vol.-Teilen Methanol
20 25 Vol.-Teilen Methyläthylketon

- gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie, die mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht wird 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der
- 5 Kopierschicht beträgt etwa 1 g/m<sup>2</sup>.

Anschließend wird in analoger Weise eine Sauerstoffspererschicht von 0,4 g/m<sup>2</sup> Trockenschichtgewicht durch Beschichten mit einer Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht:

- |       |  |
|-------|--|
| 50 g  | Polyvinylalkohol (Airvol® 203 der Fa. Air Products; 12 Gew.-% Restacetylgruppen) |
| 170 g | Wasser   |

10

Die Trocknung erfolgt 5 Minuten bei 95°C.

- Die Platte wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise belichtet, entwickelt, eingeschwärzt und gedruckt. Die Farbannahme der Platte ist gut und aufbelichtete
- 15 Mikrolinien werden sehr gut reproduziert. Die vierte Stufe des Graukeils ist vollständig und die Stufen bis 10 teilweise gedeckt.

- Die so hergestellte Platte wird in eine Bogenoffset-Druckmaschine eingespannt und liefert unter normalen Druckbedingungen 100.000 Kopien in guter Qualität.
- 20 Die Platte könnte weiter gedruckt werden.

#### Beispiel 8

Eine Beschichtungslösung wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

- |        |   |
|--------|---|
| 3,3 g  | Polymer nach Herstellungsbeispiel 4   |
| 4,7 g  | einer 80%igen Lösung eines Urethanacrylates hergestellt durch Reaktion von 1-Methyl-2,4-bisisocyanatobenzol (Desmodur® N100 der Fa. Bayer) mit Hydroxyethylacrylat und Pentaerythritoltriacrylat mit einem Doppelbindungsgehalt von 0,5 Doppelbindungen/100 g bei vollständigem Umsatz der Isocyanatgruppen |
| 0,17 g | 2-(4-Methoxynaphth-1-yl)-4,6-bis-(trichlormethyl)-1,3,5-triazin   |



- 0,16 g 4,4'-N,N-Diethylaminobenzophenon
- 0,19 g 3-Mercapto-1,2,4-triazol
- 0,12 g Kongorot
- 0,2 g Leukokristallviolett

Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in 100 ml eines Gemisches bestehend aus

- 35 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether
- 5 25 Vol.-Teilen Methanol
- 40 Vol.-Teilen Methylethylketon

- gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgerauhte und anodisierte Aluminiumfolie, die mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht wird 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der Kopierschicht beträgt etwa 2,0 g/m<sup>2</sup>.
- 10

- Anschließend wird in analoger Weise eine Sauerstoffspererschicht von 1,8 g/m<sup>2</sup> Trockenschichtgewicht durch Beschichten mit einer Lösung folgender Zusammensetzung aufgebracht:
- 15

- 50 g Polyvinylalkohol (Airvol® 203 der Fa. Air Products; 12 Gew.-% Restacetylgruppengehalt)
- 270 g Wasser

Die Trocknung erfolgt 5 Minuten bei 90°C.

20

Die Platte wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise, aber mit einer Lichtmenge von 20 mJ/m<sup>2</sup>, belichtet. Unmittelbar im Anschluß an die Belichtung wird die Platte

1 Minute auf 95°C zur Verstärkung der ablaufenden Photopolymerisation erwärmt.

- 25 Die Entwicklung und Einschwärzung erfolgt in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise.

Der Droptest der Kopierschicht ist 10 Sekunden für beide Fälle. Die Farbannahme der Platte ist gut. Die zweite Stufe des Graukeils ist vollständig und die Stufen bis 6 teilweise gedeckt.

- 5 Die so hergestellte Platte wird in eine Bogenoffset-Druckmaschine eingespannt und liefert unter normalen Druckbedingungen 100.000 Kopien in guter Qualität. Die Platte könnte weiter gedruckt werden.

#### Vergleichsbeispiel 1

- 10 Eine Beschichtungslösung wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

4,38 g	Polyvinylbutyral mit einem mittleren Molekulargewicht von 30 000, das 70 Gew.-% Butyraleinheiten, 27 Gew.-% Vinylalkoholeinheiten und 3 Gew.-% Vinylacetateinheiten enthält
4 g	Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether ausgefällt als Mesitylensulfonat
1,5 g	®Renolblau B2G-HW (Fa. Clariant GmbH; Kupferphthalocyaninpigment dispergiert in Polyvinylbutyral)
0,05	4-Phenylazodiphenylamin
0,07 g	Phosphorsäure

Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in 200 ml eines Gemisches bestehend aus

15

- 30 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether
- 45 Vol.-Teilen Methanol
- 25 Vol.-Teilen Methylethylketon

- 20 gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgerauhte und anodierte Aluminiumfolie, die mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht wird 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der Kopierschicht beträgt etwa 1 g/m<sup>2</sup>.

Die Platte wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise belichtet, entwickelt und eingeschwärzt.

- Die so hergestellten Platten erweisen sich als sehr schwer entwickelbar. Nur  
5 mittels starker mechanischer Unterstützung gelingt es unbelichtete Bereiche von anhaftenden Schichtresten zu befreien. Die unbelichteten Schichtteile sind z.T. im Entwickler unlöslich und neigen zu Ablagerungen auf der Platte und in den zur Entwicklung verwendeten Maschinen. Das Auflösungsvermögen ist schlecht, da die Zwischenräume zwischen feinen Details nicht sauber entwickelt werden.

10

#### Vergleichsbeispiel 2

Eine Beschichtungslösung wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

- |        |  |
|--------|--|
| 6,38 g | Polymeres entsprechend Herstellungsbeispiel 7  |
| 2 g    | Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether ausgefällt als Mesitylensulfonat |
| 1,5 g  | ®Renolblau B2G-HW (Fa. Clariant GmbH: Kupferphthalocyaninpigment dispergiert in Polyvinylbutyral)  |
| 0,05   | 4-Phenylazodiphenylamin  |
| 0,07 g | Phosphorsäure  |

- 15 Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in 200 ml eines Gemisches bestehend aus

- |    |   |
|----|---|
|    | 30 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether |
|    | 45 Vol.-Teilen Methanol                     |
| 20 | 25 Vol.-Teilen Methylethylketon             |

- gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgeraute und anodierte Aluminiumfolie, die mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht  
25 und die Schicht wird 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der Kopierschicht beträgt etwa 1 g/m².

Die Platte wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise belichtet, entwickelt und eingeschwärzt.

- Die Farbbannahme der Platte ist schlechter als bei den erfindungsgemäß  
5 hergestellten Druckplatten. Die ersten 2 Stufen des Graukeils sind vollständig und die Stufen bis 8 teilweise gedeckt.

- Die so hergestellte Platte wird in eine Bogenoffset-Druckmaschine eingespannt und zeigt unter normalen Druckbedingungen nach 100.000 Kopien starke Verluste  
10 an Mikroelementen und in den Vollflächen beginnen Verschleißerscheinungen sichtbar zu werden.

#### Vergleichsbeispiel 3

Eine Beschichtungslösung wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

15

- |        |  |
|--------|--|
| 6,38 g | Polymeres gemäß Herstellungsbeispiel 8   |
| 2 g    | Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether ausgefällt als Mesitylensulfonat |
| 1,5 g  | ®Renolblau B2G-HW (Fa. Clariant GmbH; Kupferphthalocyanin dispergiert in Polyvinylbutyral)   |
| 0,05 g | 4-Phenylazodiphenylamin  |
| 0,07 g | Phosphorsäure  |

Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in 200 ml eines Gemisches bestehend aus

- 20      30 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether  
         45 Vol.-Teilen Methanol  
         25 Vol.-Teilen Methylethylketon

- gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgeraute  
25 und anodisierte Aluminiumfolie, die mit einer wäßrigen Lösung von

Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht wird 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der Kopierschicht beträgt etwa 1 g/m<sup>2</sup>.

- 5 Die Platte wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise belichtet, entwickelt, eingeschwärzt und gedruckt.

- Die Farbbannahme der Platte ist schlechter als bei den erfindungsgemäß hergestellten Druckplatten. Die ersten 2 Stufen des Graukeils sind vollständig und  
10 die Stufen bis 8 teilweise gedeckt. Die so hergestellte Platte wird in eine Bogenoffset-Maschine eingespannt und zeigt unter normalen Druckbedingungen nach 100.000 Kopien starke Verluste an Mikroelementen und beginnende Verschleißerscheinungen in den Vollflächen.

- 15 Vergleichsbeispiel 4

Eine Beschichtungslösung wird aus folgenden Komponenten hergestellt:

- 5,85 g Polymeres gemäß Herstellungsbeispiel 9  
3 g Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether ausgefällt als Mesitylensulfonat  
1 g ®Renolblau B2G-HW (Fa. Clariant GmbH; Kupferphthalocyanin dispergiert in Polyvinylbutyral)  
0,05 g 4-Phenylazodiphenylamin  
0,1 g Phosphorsäure

- Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in 200 ml eines Gemisches  
20 bestehend aus

30 Vol.-Teilen Ethylenglykolmonomethylether  
45 Vol.-Teilen Methanol  
25 Vol.-Teilen Methylcellosolve

- gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgeraute und anodisierte Aluminiumfolie, die mit einer wäßrigen Lösung von Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht wird 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der
- 5 Kopierschicht beträgt etwa 1 g/m<sup>2</sup>.

Die Platte wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise belichtet, entwickelt, eingeschwärzt und gedruckt.

- 10 Die Reproduktion von feinen Rasterpunkten ist ausreichend. Die erste Stufe des Graukeils ist vollständig und die Stufen bis 7 teilweise gedeckt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Polymere weisen dagegen eine höhere Empfindlichkeit auf.

15

Vergleichsbeispiel 5

2,19 g Bindemittel gemäß Herstellungsbeispiel 10

2 g Polykondensationsprodukt aus 1 Mol 3-Methoxy-diphenylamin-4-diazoniumsulfat und 1 Mol 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether ausgefällt als Mesitylensulfonat

5,55 g einer 13,8 Gew.-%igen Dispersion in Propylenglykolmonomethylether, deren Festkörper aus 1 Teil des Bindemittels nach Herstellungsbeispiel 10 und 1 Teil Irgalith Blau GLG (Cu-Phthalocyanin C.I.15:3, von der Fa. Ciba) besteht

0,025 4-Phenylazodiphenylamin

0,035g Phosphorsäure

Die genannten Bestandteile werden unter Rühren in einem Gemisch bestehend aus

20

5,5 ml Ethylenglykolmonomethylether

45 ml Methanol und

25 ml Methylethylketon

gelöst. Nach Filtrieren der Lösung wird sie auf eine elektrochemisch aufgeraute und anodierte Aluminiumfolie, die mit Polyvinylphosphonsäure nachbehandelt worden ist, mit üblichen Verfahren aufgebracht und die Schicht wird 4 Minuten bei 90°C getrocknet. Das Gewicht der Kopierschicht beträgt etwa 1 g/m<sup>2</sup>.

5

Die Platte wird auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise belichtet, entwickelt und eingeschwärzt.

Die Platte erweist sich als sehr langsam entwickelbar. Die ersten 2 Stufen des Graueils sind vollständig und die Stufen bis 5 teilweise gedeckt.

10

Die so hergestellte Platte wird in eine Bogenoffset-Maschine eingespannt und zeigt unter normalen Druckbedingungen nach 100.000 Kopien starke Verluste an Mikroelementen und in den Vollflächen beginnen Verschleißerscheinungen sichtbar zu werden.

15

Die Ergebnisse der Vergleichsbeispiele zeigen, dass die Druckplatten mit den erfindungsgemäß hergestellten Bindemitteln signifikant bessere anwendungstechnische Eigenschaften aufweisen.

20

## Patentansprüche:

1. Lichtempfindliche Zusammensetzung enthaltend:

5 (i) mindestens ein Diazoniumpolykondensationsprodukt oder

mindestens ein radikalisch polymerisierbares System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind oder

10

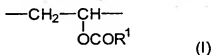
mindestens ein Hybridsystem bestehend aus einem Diazoniumpolykondensationsprodukt und einem radikalisch polymerisierbaren System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind,

15

(ii) mindestens ein Bindemittel sowie

gegebenenfalls einen oder mehrere Belichtungsindikatoren, einen oder mehrere Farbstoffe zur Erhöhung des Bildkontrastes sowie eine oder mehrere Säuren zur  
 20 Stabilisierung der lichtempfindlichen Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel im wesentlichen aus Einheiten A, B, C, D besteht, wobei A in einem Mengenanteil von 0,1 bis 25 Mol-% vorliegt und der Formel

25

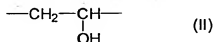


30

entspricht, in der  $R^1$  ein Wasserstoffatom, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, der unsubstituiert oder mit mindestens einer Carboxylgruppe, einer Sulfonsäuregruppe, einer Hydroxylgruppe bzw. mindestens einem Halogenatom substituiert sein kann, oder ein aromatischer Rest, der unsubstituiert oder mit mindestens einer Alkylgruppe, einer Carboxylgruppe, einer

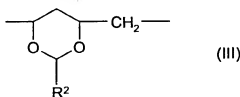


Sulfonsäuregruppe, einer Hydroxylgruppe bzw. mindestens einem Halogenatom substituiert sein kann, ist, vorzugsweise eine Methylgruppe ist, B in einem Mengenanteil von 0,1 bis 60 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 55 Mol-%, vorliegt und der Formel

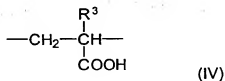


5

entspricht, C in einem Mengenanteil von 10 bis 80 Mol-% vorliegt und der Formel



- 10 entspricht, in der  $R^2$  ein Wasserstoffatom, ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, der unsubstituiert oder mit mindestens einer Carboxylgruppe, einer Sulfonsäuregruppe, einer Hydroxylgruppe bzw. mindestens einem Halogenatom substituiert sein kann, vorzugsweise eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe ist, oder ein Arylrest, der unsubstituiert oder mit mindestens einer
- 15 Alkylgruppe, einer Carboxylgruppe, einer Sulfonsäuregruppe, einer Hydroxylgruppe bzw. mindestens einem Halogenatom substituiert sein kann, ist, wobei diese Einheit mit verschiedenen Resten  $R^2$  unabhängig voneinander mehrmals enthalten sein kann,
- und D in einem Mengenanteil von 1 bis 20 Mol-% vorliegt und der Formel



20

entspricht, wobei  $R^3$  ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, der unsubstituiert oder mit einer Carboxylgruppe substituiert sein kann.

2. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtempfindliche Komponente ein Polykondensationsprodukt aus 3-Methoxydiphenylamin-4-diazoniumsulfat und 4,4'-Bis-methoxymethyldiphenylether, das aus wäßriger Lösung als organisches Sulfonat, Tetrafluoroborat, 5 Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat oder Hexafluoroarsenat ausgefällt wurde, enthalten ist.
3. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als lichtempfindliche Komponente ein radikalbildender Photoinitiator oder Mischungen 10 aus Photoinitiatoren und Coinitiatoren, die die Zusammensetzung für den Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm sensibilisieren, sowie radikalisch polymerisierbare Bestandteile mit ungesättigten Gruppen enthalten sind.
4. Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als 15 lichtempfindliche Komponenten ein Diazoniumpolykondensationsprodukt gemäß Anspruch 2 in Kombination mit einem radikalischen Photoinitiatorsystem sowie radikalisch polymerisierbaren Bestandteilen gemäß Anspruch 3 enthalten sind.
5. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden 20 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein oder mehrere Belichtungsindikatoren, ein oder mehrere Farbstoffe zur Erhöhung des Bildkontrastes sowie eine oder mehrere Säuren zur Stabilisierung der lichtempfindlichen Zusammensetzung enthalten sind.
6. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden 25 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Einheit A des Bindemittels, die der Formel (I) entspricht,  $R^1$  eine Methylgruppe ist.
7. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden 30 Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Einheit C des Bindemittels, die der Formel (III) entspricht,  $R^2$  eine Methyl-, Ethyl- oder Propylgruppe ist.

8. Zusammensetzung gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Einheit D des Bindemittels, die der Formel (IV) entspricht,  $R^3$  ein Wasserstoffatom, eine Methylgruppe oder eine  $CH_2-COOH$ -Gruppe ist.
- 5 9. Verwendung einer lichtempfindlichen Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Beschichtung von Druckplatten.
10. Druckplatten, beschichtet mit einer lichtempfindlichen Zusammensetzung gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8.



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/67179 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation: G03F 7/021, 7/032
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/02543
- (22) Internationales Anmeldedatum: 7. März 2001 (07.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 11 096.7 9. März 2000 (09.03.2000) DE

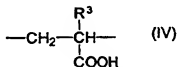
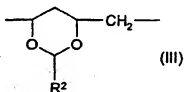
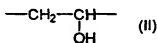
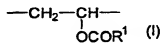
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): CLARIANT GMBH [DE/DE]: Brünningstrasse 50, 65929 Frankfurt am Main (DE). KODAK POLYCHROME GRAPHICS GMBH [DE/DE]: An der Bahn 80, 37520 Osterode am Harz (DE).

(72) Erfinder; und  
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FUSS, Robert [DE/DE]; Platanenweg 32, 65835 Liederbach (DE). BAUMANN, Harald [DE/DE]: Obere Herrentalstrasse, 37520 Osterode (DE). DWARS, Udo [DE/DE]: Knollenstrasse 33, 37412 Herzberg (DE). TIMPE, Hans-Joachim [DE/DE]: Baumhoffstrasse 165, 37520 Osterode (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: USE OF CARBOXYL GROUP-CONTAINING ACETAL POLYMERS IN LIGHT-SENSITIVE COMPOSITIONS AND LITHOGRAPHIC PRINTING PLATES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON CARBOXYLGRUPPENHALTIGEN ACETALPOLYMEREN IN LICHTEMPFLINDLICHEN ZUSAMMENSETZUNGEN UND LITHOGRAPHISCHEN DRUCKPLATTEN



(57) Abstract: The present invention relates to a light-sensitive composition containing: (i) at least one diazonium polycondensation product or at least one system that can be radically polymerised and consists of photo initiators and unsaturated compounds which can be radically polymerised or at least one hybrid system consisting of a diazonium polycondensation product and a system that can be radically polymerised and consists of photo initiators and unsaturated compounds which can be radically polymerised.

(ii) at least one binding agent and optionally one or more exposure indicators, one or more dyes for increasing the image contrast and one or more acids for stabilising the light-sensitive composition which is characterised in that the binding agent essentially consists of units (A, B, C, D), whereby A corresponds to formula (I), B corresponds to formula (II), C corresponds to formula (III) and D corresponds to formula (IV). The invention also relates to the use thereof for coating printing plates. The invention further relates to printing plates which are coated with said light-sensitive composition.

WO 01/67179 A3

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine lichtempfindliche Zusammensetzung enthaltend: (i) mindestens ein Diazoniumpolykondensationsprodukt oder mindestens ein radikalisch polymerisierbares System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind oder mindestens ein Hybridsystem bestehend aus einem Diazoniumpolykondensationsprodukt und einem radikalisch polymerisierbaren System bestehend aus Photoinitiatoren und ungesättigten Verbindungen, die radikalisch polymerisierbar sind, (ii) mindestens ein Bindemittel sowie gegebenenfalls einen oder mehrere Belichtungsindikatoren, einen oder mehrere Farbstoffe zur Erhöhung des Bildkontrastes sowie eine oder mehrere Säuren zur Stabilisierung der lichtempfindlichen Zusammensetzung, die dadurch gekennzeichnet ist, dass das Bindemittel im wesentlichen aus Einheiten A, B, C, D besteht, wobei A der Formel (I) entspricht, B der Formel (II) entspricht, C der Formel (III) entspricht, und D der Formel (IV) entspricht, deren Verwendung zur Beschichtung von Druckplatten sowie Druckplatten, die mit dieser lichtempfindlichen Zusammensetzung beschichtet sind.



(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR, NO, US.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts:

17. Januar 2002

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 01/02543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G03F7/021 G03F7/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 752 430 A (SUN CHEMICAL CORPORATION) 8 January 1997 (1997-01-08) cited in the application claims ---	1-10
A	EP 0 838 478 A (SUN CHEMICAL CORPORATION) 29 April 1998 (1998-04-29) page 7, line 15 - line 25 ---	1-10
A	JP 63 123858 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK ) 27 May 1988 (1988-05-27) page 355, paragraph 2 -----	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*S\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 August 2001

Date of mailing of the international search report

05/09/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Dupart, J.-M.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/02543

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0752430 A	08-01-1997	DE 19524851 A	09-01-1997
		AT 196481 T	15-10-2000
		CA 2180581 A	08-01-1997
		DE 69610373 D	26-10-2000
		DE 69610373 T	23-05-2001
		ES 2151625 T	01-01-2001
		US 5700619 A	23-12-1997
		US 5985996 A	16-11-1999
EP 0838478 A	29-04-1998	ZA 9605647 A	06-06-1997
		DE 19644515 A	25-06-1998
		CA 2194723 A	26-04-1998
		US 5925491 A	20-07-1999
JP 63123858 A	27-05-1988	ZA 9700154 A	16-07-1997
		NONE	



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02543

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 G03F7/021 G03F7/032

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 G03F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 752 430 A (SUN CHEMICAL CORPORATION) 8. Januar 1997 (1997-01-08) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche ---	1-10
A	EP 0 838 478 A (SUN CHEMICAL CORPORATION) 29. April 1998 (1998-04-29) Seite 7, Zeile 15 - Zeile 25 ---	1-10
A	JP 63 123858 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 27. Mai 1988 (1988-05-27) Seite 355, Absatz 2 -----	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung bezeugt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

29. August 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/09/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 360-2040, Tx 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 360-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Dupart, J.-M.

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/02543

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0752430 A	08-01-1997	DE 19524851 A	09-01-1997
		AT 196481 T	15-10-2000
		CA 2180581 A	08-01-1997
		DE 69610373 D	26-10-2000
		DE 69610373 T	23-05-2001
		ES 2151625 T	01-01-2001
		US 5700619 A	23-12-1997
		US 5985996 A	16-11-1999
		ZA 9605647 A	06-06-1997
EP 0838478 A	29-04-1998	DE 19644515 A	25-06-1998
		CA 2194723 A	26-04-1998
		US 5925491 A	20-07-1999
		ZA 9700154 A	16-07-1997
JP 63123858 A	27-05-1988	KEINE	